

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06771713 **Image available**

ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

PUB. NO.: 2000-357587 [JP 2000357587 A]

PUBLISHED: December 26, 2000 (20001226)

INVENTOR(s): EBISAWA AKIRA

ONIZUKA OSAMU

ENDO HIROYUKI

KAWASHIMA MASAYUKI

HAYAKAWA TOSHIO

APPLICANT(s): TDK CORP

APPL. NO.: 11-255610 [JP 99255610]

FILED: September 09, 1999 (19990909)

PRIORITY: 330059 [US 99330059], US (United States of America), June 11, 1999 (19990611)

INTL CLASS: H05B-033/14; H05B-033/04

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an EL display device with easy manufacture, eliminating the influence of moisture or the like to the utmost, less deterioration with the lapse of time, and capable of keeping the initial performance for a long time by arranging strontium hydride or calcium hydride and strontium hydride as a drying agent within an airtight case in a non-contact state with an organic EL structure.

SOLUTION: This organic EL display device has a sealing plate 3 arranged on an organic EL structure 4 stacked on a board 1 with a specified gap kept; a spacer arranged in a connecting part of the sealing plate 3 to the board 1 at a specified distance between the sealing plate 3 and the board 1; and a sealing adhesive 2 for fixing the sealing plate 3 and sealing the organic EL structure. A drying agent 6 of SrH₂ or CaH₂ is arranged within the sealed space in a non-contact state with the organic EL structure 4, and inert gas such as Ar, He, or N₂ is sealed as sealing gas. The drying agent 6 may be arranged in a recess installed in the sealing plate 3, and may be fixed with a gas or water vapor permeable film sheet 5 or the like.

Family list

2 family member for:

JP2000357587

Derived from 1 application.

1 ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

Publication Info: JP3411864B2 B2 - 2003-06-03
JP2000357587 A - 2000-12-26

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-357587

(P 2 0 0 0 - 3 5 7 5 8 7 A)

(43)公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)

(51)Int.Cl.
H05B 33/14
33/04

識別記号

F I
H05B 33/14
33/04マークコード (参考)
A 3K007

審査請求 有 請求項の数 2 O.L (全11頁)

(21)出願番号 特願平11-255610
 (22)出願日 平成11年9月9日(1999.9.9)
 (31)優先権主張番号 09/330059
 (32)優先日 平成11年6月11日(1999.6.11)
 (33)優先権主張国 米国(US)

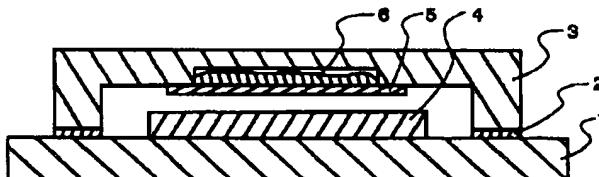
(71)出願人 000003067
 ティーディーケイ株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 (72)発明者 海老沢 見
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
 ディーケイ株式会社内
 (72)発明者 鬼塚 理
 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
 ディーケイ株式会社内
 (74)代理人 100082865
 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】有機EL表示装置

(57)【要約】

【課題】 容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、あるいは水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムが配置されている構成の有機EL表示装置とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、あるいは水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムが配置されている有機EL表示装置。

【請求項2】 前記気密ケースが、前記有機EL構造体が積層されている基板と、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置された封止板と、前記封止板を前記基板に密着する封止用接着剤とを有する請求項1の有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL表示装置に関し、さらに詳細には、基板上に積層された有機EL構造体を保護するために封止空間内に配置する乾燥剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、その上にアルミニノノル錯体(A1q3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m²ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】 ところで、有機EL素子は、水分に非常に弱いという問題がある。水分の影響により、例えば、発光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダクスポットと称する非発光領域が生じたり、発光面積が縮小したりして所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0004】 この問題を解決するための方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0005】しかし、このような封止層等を設けたとしても、やはり、駆動時間の経過に伴い外部から侵入する水分の影響によって、発光輝度が減少したり、ダクスポットが生じたり、これが拡大したりして発光面積が縮小し、素子が劣化し、ひいては、発光不良が悪化して使用不能になってしまふ。

【0006】また、有機EL構造体を気密ケース内に収納し、このケース内に乾燥剤を配置することが提案されている。例えば、特開平3-261091号公報には、

乾燥剤として五酸化二リン(P₂O₅)が開示されている。しかし、P₂O₅は水分を吸収してその水に溶解(潮解)し、リン酸となり、有機EL構造体に悪影響を及ぼしてしまう。また、P₂O₅の封入方法が著しく限られ、実用的ではない。

【0007】 特開平6-176867号公報には、微粉末固体脱水剤、具体的には、ゼオライト、活性アルミニナ、シリカゲル、酸化カルシウムが挙げられている。しかし、ゼオライトのような水分を物理吸着する乾燥剤は、有機EL素子が発光する際の熱で吸着した水分を放出してしまうので、十分な寿命が得られない。

【0008】 これに対し、特開平9-148066号公報には、乾燥剤として化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持する化合物、具体的には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物が挙げられている。これらの化合物は水分を化学吸着するので、水分の再放出が起こらず、素子の寿命は長くなる。しかし、素子の寿命としてはまだ不十分である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL表示装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 このような目的は以下の構成により達成することができる。

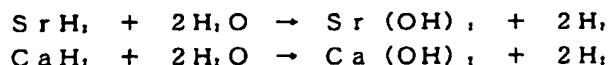
【0011】 (1) ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、あるいは水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムが配置されている有機EL表示装置。

(2) 前記気密ケースが、前記有機EL構造体が積層されている基板と、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置された封止板と、前記封止板を前記基板に密着する封止用接着剤とを有する上記(1)の有機EL表示装置。

【0012】

【作用】 本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられる1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、前記気密ケース内に、前記有機EL構造体に非接触の状態で、乾燥剤として水素化ストロンチウム、または水素化カルシウムと水素化ストロンチウムが配置されている。このように気密ケース内に乾燥剤として水素化ストロンチウム、水素化カルシウムおよび水素化ストロンチウムを配置することにより、特に封止した後、侵入してくる水分を除去

し、気密ケース内の水分濃度を下げるができるので、表示装置の寿命が飛躍的に長くなる。



【0014】水と反応した後の化合物（水酸化物）は安定に存在するので、一度除去した水分の再放出が起こらない。しかも、水素化ストロンチウム、水素化カルシウムを乾燥剤に用いることにより、水分除去に伴って水素が発生し、気密ケース内が還元雰囲気となるので、電極、特に電子注入電極の劣化が防止され、表示装置の寿命はさらに延びる。従って、特開平9-148066号公報の化合物を用いる場合よりも長寿命である。また、上記の式に従い、水蒸気吸着時に水素が等モル発生するので気密ケース内の内圧の変化が極めて小さいか、なく、密封性を保つ上でも好ましい。特開平9-148066号公報の化合物はこの点でも不利である。

【0015】しかも、吸湿しても固体状態が保たれるので、有機EL構造体と非接触の状態で配置すれば表示装置に悪影響を及ぼすことはなく、また、気密ケース内に容易に封入することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL素子は、ホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する有機EL構造体が気密ケースに収納されており、この気密ケース内に、有機EL構造体に非接触の状態で、水素化ストロンチウム、または水素化カルシウムと水素化ストロンチウムが配置されている。乾燥剤の水素化ストロンチウム（SrH₂）、水素化カルシウム（CaH₂）の当初の組成は、化学量論組成から多少偏倚していてもよい。これらは、できるだけ大気中の水分と接触しないようにしてケース内に封入する。

【0017】乾燥剤にSrH₂単独、またはこれとCaH₂を併用しても同様の効果が得られる。また、AlLiH₄の使用も考えられるが、反応性の高いAlLiH₄は気密ケース内の封止ガスにArを用いなければならぬ場合もあるので、N₂を用いることができるCaH₂の方が好ましい。

【0018】SrH₂、あるいはこれとCaH₂は気密ケース内に、気密ケース内の空間1mm³当たり0.0001～0.5mg程度配置することが好ましい。配置するCaH₂、SrH₂がこれより少ないと、水分の除去が十分にはできなくなってくる。CaH₂、SrH₂は多いほど水分が除去されて表示装置の寿命は延びるが、有機EL構造体に接触すると、逆に悪影響が生じる。通常、配置できる量の上限は、1mg/mm³程度である。CaH₂、SrH₂を併用する場合でも、その合計量が前記の範囲内であることが好ましい。

【0019】SrH₂、CaH₂は粒子として用いてもよく、その際の平均粒径は、0.01～10μm程度が好

【0013】水素化ストロンチウム、水素化カルシウムは、下記の化学反応式に従って水分を除去する。

ましい。粒径がこれより大きいと、表面積が減少していくので、吸水性が低下していく。これより小さいと、吸水性を維持したままでの保管と取り扱いが困難になってくる。

【0020】SrH₂、CaH₂は気密ケース内に、悪影響を避けるために有機EL構造体に接触しないように配置する。配置方法は特に限定されず、例えば、SrH₂、CaH₂を成形体として気密ケース内に固定する方法、多孔質テフロン等の通気性を有する袋や容器にSrH₂、CaH₂を入れてケース内に固定する方法、基板や封止板に崖みや仕切りを設けてそこにSrH₂、CaH₂を配置する方法等がある。また、スクリーン印刷や反応性スパッタ法等で気密ケース内に薄膜ないし厚膜として配置してもよい。この際、膜の厚さは0.1～100μm程度が好ましい。

【0021】次に、本発明の有機EL表示装置を構成する有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1上に有機EL構造体4が積層されており、この有機EL構造体4の上に所定の空隙を有するように配置される封止板3と、この封止板3と基板1との接続部に配置され、封止板3を基板から所定の距離に維持するスペーサーと、封止板を固定し、有機EL構造体を密閉するための封止用接着剤2とを有する（なお、通常、スペーサーは接着剤中に混合されている）。そして、その密閉空間内に、SrH₂、

あるいはこれとCaH₂の乾燥剤6が有機EL構造体に非接触の状態で配置されており、封止ガスが封入されている。この乾燥剤6は、図示例のように、封止板3に凹部を設けてその中に配置し、ガス、水蒸気透過性を有するフィルムシート5等により固定してもよいし、凹部を設けることなく、同様にして固定してもよい。また、同様にして封止空間内部に乾燥剤を固定することができればいかなる方法を用いてもよい。

【0022】気密ケース内の封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガスが用いられる。ただし、乾燥剤にSrH₂、CaH₂を用いる場合はN₂が好ましい。

【0023】この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、さらには10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。このような封止ガスを用いることにより、有機EL構造体のホール注入電極、有機層、電子注入電極、または、これらの界面と水分等との化学反応等による劣化が抑制され、初期性能が長期間維持できる。

【0024】封止板の材料としては、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、より好ま

(4)

特開2000-357587

5

しくはガラスが好みしい。このようなガラス材として、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものが好みしい。また、封止板は、平板状であることが好みしい。封止板にほりこみ等を設け、そこに乾燥剤を配置してもよいが、ほりこみを設けるのはコストアップになるので、安価な平板ガラスを用いることが好みしい。その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好みしい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、S I O₂バリヤーコート処理等が好みしい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好みしい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0025】封止板の高さを調整する手段としては、特に制限されるものではないが、スペーサーを用いることが好ましい。スペーサーを用いることにより、安価で、容易に所望の高さを得ることができる。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスピーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスピーズ等が好ましい。またその厚さとしては、通常、好ましくは1~500μm、より好ましくは1~200μm、特に1~20μm、または100~200μm程度ものが好ましい。

〔0026〕なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合の好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に1~20μmの範囲が好ましい。接着剤の塗布量は、使用するスペーサーの大きさなどにより異なるが、通常1~100mg/cm²、より好ましくは1~10mg/cm²程度が好ましい。

【0027】スペーサーは、封止用の接着剤とともに用いることが好ましい。封止用接着剤とともに用いることにより、スペーサーの固定と、封止とを同時に行うことができる。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。なお、スペーサーを接着剤自体が兼ねても、スペーサーを封止板と一緒に形成してもよい。

【0028】接着剤としては、好みくはカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いる。有機EL構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が140℃以下、特に80～100℃程度である。そのため、通常の熱硬化型の接着剤を用いると、その硬化温度が140～180℃程度であるので、接着剤の硬化の際に有機EL構造体が軟化してしまい、特性の劣化が生じてしまう。一方、紫外線硬化型接着剤の場合は、このような有機EL構造体の軟化は生じない。しかし、現在一般に用いられている紫外線硬化型接着剤は、アクリル

系であるため、硬化の際に成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機E-L構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、その特性を劣化させてしまう。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0029】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合がある。この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性してある場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決していないので、本発明の有機EL素子に用いる接着剤としては好ましくない。

〔0030〕カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の光照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸塩型硬化剤を含み、光照射により発生したルイス酸が触媒となって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0031】上記接着剤の主成分であるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアゾニウムのルイス酸塩、ジアリルヨードニウムのルイス酸塩、トリアリルスルホニウムのルイス酸塩、トリアリルセレンニウムのルイス酸塩等が挙げられる。

30 [0032] 成膜される有機EL素子構造体の高さは、特に制限されるものではないが、通常100～1000nm、特に300～800nmの範囲が好ましい。また、基板の有機EL素子構造体成膜面から封止板の下端面までの距離としては、好ましくは200μm以下、特に80～150μm程度の範囲が好ましい。

〔0033〕有機EL素子は水分に極めて弱いため、封止板の密着固定、封止物質の封入は、乾燥N₂やAr、He等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。乾燥剤のCaH₂、SrH₂は、水と反応しやすいので、封止空間内の水分量を減らすために十分に乾燥したものを用いることが好ましい。有機EL構造体の積層、乾燥剤の配置、封止までを外系にさらすことなく、インプロセスで行なうことが好ましい。

【0034】次に、本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。本発明の有機EL構造体は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護質層を設けてよい。なお、ホー

Cスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲が好ましい。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0045】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、1nm以上、好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、膜厚は3~500nm程度とすればよい。

【0046】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側に保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは空化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al：90~100at%、Ti：90~100at%、TiN：90~100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、さらに好ましくは5at%以下、特に好ましくは2at%以下含有していてよい。遷移金属の含有量が少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0047】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに好ましくは100nm以上、特に好ましくは100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダーダクススポットの成長速度が速くなってしまう。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0048】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0049】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO₂等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0050】そして、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上に封止板を配置する。封止板は、湿気等の侵入を防ぐために、前記の封止用接着材を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0051】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0052】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0053】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0054】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されないが、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0055】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10~10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0056】本発明の有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリ

ノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0057】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーバントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0058】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0059】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロー-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロー-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロル-8-キノリノラタルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(I)−ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0060】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メータ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(バラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(バラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(バラ-

フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(I)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(I)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(バラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(バラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(バラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0061】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)−ムーオキソ−ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)−ムーオキソ−ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)−ムーオキソ−ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)−ムーオキソ−ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-

8-キノリノラト) アルミニウム(III) - ムーオキソーピス (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) - ムーオキソーピス (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってよい。

【0062】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0063】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス (8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0064】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらに、この混合層中にドーパントを含有させることができ。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~1.5wt%とすることが好ましい。

【0065】混合層では、キャリアのホッピング伝導バスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命が伸びるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0066】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0067】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス (8-キノリノラト) アルミニウム(A1a3) を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0068】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を

用いるのが好ましい。

【0069】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようになることが好ましい。

【0070】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0071】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0072】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン: TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0073】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設層する場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダーツスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができますため、ホー

(9)

特開2000-357587

ル注入層にイオン化ボテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0074】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0075】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0076】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0077】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0078】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0079】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0080】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0081】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロ等も含む)・ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系

(9)

15

化合物等を用いればよい。

【0082】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なバーニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0083】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0084】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0085】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空中度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができます。

【0086】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0087】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~20V程度とされる。

【0088】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0089】<実施例1>以下のようにして単純マトリクス発光素子を作製した。

【0090】コーニング社製7059ガラス基板上に、ITO透明電極(ホール注入電極)を膜厚85nmで64×256ドットの画素(一画素当たり280×280μm)を構成するよう成膜、バーニングした。そして、ホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。そして、4", 4" -トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTD

(10)

特開2000-357587

13

ATA) を蒸着速度 0.2 nm/sec. で 40 nm の厚さに蒸着し、ホール注入層とした。次に、N, N' -ジフェニル-N, N' -m-トリル-4, 4' -ジアミノ-1, 1' -ビフェニル(以下、TPD) を蒸着速度 0.2 nm/sec. で 35 nm の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。次に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3) を蒸着速度 0.2 nm/sec. で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。次いで、MgAg を蒸着速度比 Mg : Ag = 1 : 10 で 200 nm の厚さに共蒸着(2 元蒸着)し、電子注入電極とした。そして、Al ターゲットを用いた DC スパッタ法により、Al 保護電極を 200 nm の厚さに成膜した。

【0091】この有機EL構造体が積層された基板を、N₂ガスを流通させたグローブボックスに移した。そして、乾燥剤として SrH₄粒子をネットに入れて配置、固定し、ガラス基板上に、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤(スリーボンド製 30Y296D)を未硬化の状態で 100 mg 塗布した。そして、封止板として 100 μm 程度の気密空間を設けるように加工された別のコーニング社製 7059 ガラスを重ねて、基板同士を摺り合わせながら 3 kg/cm² の圧力で加圧し、ガラス基板と封止板間に接着剤の薄層を形成した。このとき、接着剤中には 7 μm のスペーサーを 1 wt% 分散させ、接着剤の膜厚が 7 μm となるようにした。そして、UV光を照射し、接着剤を硬化させて有機EL表示装置を得た。乾燥剤の量は、気密ケース内の空間 1 mm³当たり 0.01 mg/mm³とした。

【0092】得られた有機EL表示装置に、大気雰囲気中で直流電圧を印加し、10 mA/cm² の定電流密度で、温度 60°C、湿度 95% RH の加速条件下で 1000 時間連続駆動させ、非発光面積の拡大を測定した。この有機EL表示装置は、1000 時間駆動後の非発光面積率

(18)

は 10 % 以内であった。非発光面積率は、(非発光面積) / (画素の面積) × 100 (%) として計算した。

【0093】<実施例 2> 乾燥剤として SrH₄ と CaH₂ を併用した他は実施例 1 と同様にして有機EL表示装置を得、実施例 1 と同様にして評価した。この有機EL表示装置も、1000 時間駆動後の非発光面積率は 10 % 以内であった。なお、このときの SrH₄ : CaH₂ は、重量比でほぼ 1 : 1 とした。

【0094】<比較例 1> 乾燥剤として CaH₂ の代わりに同量の BaO を用いた他は実施例 1 と同様にして有機EL表示装置を得、実施例 1 と同様にして評価した。この有機EL表示装置は、1000 時間駆動後の非発光面積率は 30 % 以上になり、表示装置として機能しなくなった。

【0095】本発明の有機EL表示装置は、乾燥剤に BaO を用いた比較例の有機EL表示装置よりも非発光面積の拡大は小さく、表示装置の寿命が長い。

【0096】

【発明の効果】以上のように、本発明により、容易に製造でき、水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL表示装置を提供できる。

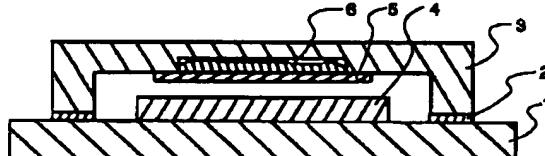
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機EL表示装置の基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1	基板
2	封止接着剤
3	封止板
4	有機EL構造体
5	フィルムシート
6	乾燥剤

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 広行

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 川島 真祐紀

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケイ株式会社内

(11)

特開2000-357587

(72)発明者 早川 敏雄
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テイ
ーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB13 AB18 BB01 BB04
BB05 BB06 CA01 CA02 CA05
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01
FA02